

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-353057

(43)Date of publication of application : 06.12.2002

(51)Int.Cl. H01F 41/02
C22C 33/02
C22C 38/00
C23C 28/00
C25D 7/00
C25D 13/12
H01F 1/053
H01F 7/02

(21)Application number : 2001-160017

(71)Applicant : NEC TOKIN CORP

(22)Date of filing : 29.05.2001

(72)Inventor : TAKASHIMA YASUKI
MATSUZAWA HIDEKI

**(54) RARE EARTH PERMANENT MAGNET HAVING SUPERIOR OXIDATION RESISTANCE,
AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an oxidation resistive film, having superior reliability on a surface of a rare earth permanent magnet made of Nd₂Fe₁₄B-based alloy as a typical material.
SOLUTION: Electrolysis is carried out in an electrolytic solution, having a triazone dithiol derivative dissolved into an organic solvent with use of a rare earth permanent magnet as an anode to form a film obtained by the electrolysis of the composition on the surface of the magnet, an oxidation resistive film is formed by metal plating on the obtained oxidation resistive film, and further a film obtained by the triazone dithiol derivative is formed thereon. Water, which causes rust, is not used for the formation of the film using triazone dithiol derivative, the formed film is water repellent but is not oriented. Thus the film is higher in reliability than a prior art oxidation resistive film. Since films made by metal plating and using triazone dithiol derivative are further formed on the above film, the reliability to oxidation is improved significantly.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A rare earth permanent magnet having the 3rd oxidation-resistant tunic characterized by comprising the following.

$R_2T_{14}B$ system alloy [R which uses R-T-B as the main ingredients : Among rare earth elements containing yttrium (Y), at least one or more sorts, T: A transition metal, B : it is either of the positions of 2, 4, and 6 of 1,3,5-triazine to the surface of a sintering mold rare earth permanent magnet which consists of boron]. - -SM[R is SH or NR_1R_2 about R and the remainder, The 1st oxidation-resistant tunic to which at least one sort of electrolysis of a triazine dithiol derivative which S replaced hydrogen, an alkyl group or a phenyl group, and M with hydrogen, an alkaline metal, or alkaline-earth metals, replaced it with sulfur, and replaced N by nitrogen] comes to form R_1 and R_2 .

The 2nd oxidation-resistant tunic that consists of a plating film which it comes to form on the 1st oxidation-resistant tunic.

The same composition as the 1st oxidation-resistant tunic which it comes to form on the 2nd oxidation-resistant tunic.

[Claim 2] $R_2T_{14}B$ system alloy [R which uses R-T-B as the main ingredients : Among rare earth elements containing yttrium (Y), at least one or more sorts, T: A transition metal, B : it is either of the positions of 2, 4, and 6 of 1,3,5-triazine about a sintering mold rare earth permanent magnet of boron]. - -SM[R is SH or NR_1R_2 about R and the remainder, R_1 and R_2 in at least one sort of a triazine dithiol derivative which S replaced hydrogen, an alkyl group or a phenyl group, and M with hydrogen, an alkaline metal, or alkaline-earth metals, replaced it with sulfur, and N replaced by nitrogen] of solutions, By carrying out electrolytic treatment, form the 1st oxidation-resistant tunic in the surface of said sintering mold rare earth permanent magnet, and on the 1st oxidation-resistant tunic by at least one method of electrolytic plating or electroless deposition. A manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to claim 1 forming the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of plating films, and forming the 3rd oxidation-resistant tunic in the same procedure as a case of the 1st oxidation-resistant tunic on the 2nd oxidation-resistant tunic.

[Claim 3]A manufacturing method of a rare earth permanent magnet characterized by a solvent of said solution being an organic solvent in a manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to claim 2.

[Claim 4]A manufacturing method of a rare earth permanent magnet temperature of said solution being 0-80 °C in a manufacturing method of a rare earth permanent magnet of a statement at either claim 2 or claim 3.

[Claim 5]In a manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to any one of claims 2 to 4, A manufacturing method of a rare earth permanent magnet, wherein less than 20V (0 is not included) and current density perform electrolytic treatment which obtains said 1st oxidation-resistant tunic and the 3rd oxidation-resistant tunic in the range of $10\text{mA}/\text{dm}^2 - 10$

A/dm² in voltage.

[Claim 6] A manufacturing method of a rare earth permanent magnet making into 0.1 second – 10 minutes electrolytic treatment time which obtains said 1st oxidation-resistant tunic and the 3rd oxidation-resistant tunic in a manufacturing method of the rare earth permanent magnet according to any one of claims 2 to 5.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]this invention -- a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system -- the $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ system which improved especially oxidation resistance about the $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ system intermetallic compound magnet containing rare earth element:R represented with an alloy, and transition metal:T -- it is related with a rare earth permanent magnet and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]The R-Fe-B system magnet represented with Nd-Fe-B has high magnetic properties as compared with the Sm-Co system magnet which is the conventional rare earth permanent magnet. However, such a magnet alloy has large degradation and variation of magnetic properties by magnetic oxidation as compared with Sm-Co, in order that $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ may also oxidize further easily including Nd-Fe-alloy phase which oxidizes very easily during an organization.

[0003]When it includes in devices, such as a magnetic circuit, there is a possibility of causing the contamination to the periphery article by scattering of the oxide generated from a magnet.

[0004]JP,60-54406,A and JP,60-63903,A are proposed as a method of solving this problem.

However, it is hard to say that a magnet material oxidizes in down stream processing, or remains of a small amount of moisture become a cause, and oxidize in many cases even if it is after processing, and its oxidation resistance is enough since a lot of water is used for the oxidation-resistant tunic proposed by these gazettes in a coating formation process.

[0005]In the painting method which is a general approach of a metaled rustproof surface treatment. Especially that it is easy to produce a crack and exfoliation at the time [compatibility with metal is insufficient and] of a part chemically-modified [magnetic] degree or use since the substrate of a paint is an organic high polymer, and in the case of a reacting cure type paint, Since aging of the unreacted functional group about a trace causes rust generating, the reliability of especially such an alloy system is insufficient, and the actual condition is that the use is limited.

[0006]Since uniform coating to the whole magnet being difficult and an enveloping layer organization have directivity in a bed surface perpendicularly, the antioxidant method by a spatter and the metal film formation using an ion-vapor-deposition method produces a detailed gap in an enveloping layer, and has the problem that sufficient oxidation resistance is not expectable etc.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, there is a technical technical problem of this invention in providing a rare earth permanent magnet which was more excellent in oxidation resistance, and a manufacturing method for the same in view of the above-mentioned fault.

[0008]

[Means for Solving the Problem]By using together a completely different method from these methods with the conventional paint, electrolysis plating, a spatter, ion vapor deposition, etc., this invention is made, as a result of examining how to form a firmer oxidation-resistant tunic in

a rare earth permanent magnet $R_2T_{14}B$ system.

[0009]Namely, a rare earth permanent magnet, wherein this invention has the 3rd oxidation-resistant tunic characterized by comprising the following.

$R_2T_{14}B$ system alloy [R which uses R-T-B as the main ingredients : Among rare earth elements containing yttrium (Y), at least one or more sorts, T: A transition metal, B : it is either of the positions of 2, 4, and 6 of 1,3,5-triazine to the surface of a sintering mold rare earth permanent magnet which consists of boron]. - -SM[R is SH or NR_1R_2 about R and the remainder, The 1st oxidation-resistant tunic to which at least one sort of electrolysis of a triazine dithiol derivative which S replaced hydrogen, an alkyl group or a phenyl group, and M with hydrogen, an alkaline metal, or alkaline-earth metals, replaced it with sulfur, and replaced N by nitrogen] comes to form R_1 and R_2 .

The 2nd oxidation-resistant tunic that consists of a plating film which it comes to form on the 1st oxidation-resistant tunic.

The same composition as the 1st oxidation-resistant tunic which it comes to form on the 2nd oxidation-resistant tunic.

[0010] $R_2T_{14}B$ system alloy [R to which this invention uses R-T-B as the main ingredients :

Among rare earth elements containing yttrium (Y), at least one or more sorts, T: A transition metal, B : it is either of the positions of 2, 4, and 6 of 1,3,5-triazine about a sintering mold rare earth permanent magnet of boron]. - -SM[R is SH or NR_1R_2 about R and the remainder, R_1 and R_2 in at least one sort of a triazine dithiol derivative which S replaced hydrogen, an alkyl group or a phenyl group, and M with hydrogen, an alkaline metal, or alkaline-earth metals, replaced it with sulfur, and N replaced by nitrogen] of solutions, By carrying out electrolytic treatment, form the 1st oxidation-resistant tunic in the surface of said sintering mold rare earth permanent magnet, and on the 1st oxidation-resistant tunic by at least one method of electrolytic plating or electroless deposition. It is a manufacturing method of the aforementioned rare earth permanent magnet forming the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of plating films, and forming the 3rd oxidation-resistant tunic in the same procedure as a case of the 1st oxidation-resistant tunic on the 2nd oxidation-resistant tunic.

[0011]This invention is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet, wherein a solvent of said solution is an organic solvent in a manufacturing method of the aforementioned rare earth permanent magnet.

[0012]This invention is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet temperature of said solution being 0-80 °C in a manufacturing method of the aforementioned rare earth permanent magnet.

[0013]Electrolytic treatment as for which this invention obtains said 1st oxidation-resistant tunic and the 3rd oxidation-resistant tunic in a manufacturing method of the aforementioned rare earth permanent magnet, It is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet, wherein voltage carries out by less than 20V (0 is not included) and current density carries out in the range of $10\text{mA}/\text{dm}^2 - 10\text{A}/\text{dm}^2$.

[0014]This invention is a manufacturing method of a rare earth permanent magnet making into 0.1 second - 10 minutes electrolytic treatment time which obtains said 1st oxidation-resistant tunic and the 3rd oxidation-resistant tunic in a manufacturing method of the aforementioned rare earth permanent magnet.

[0015]

[Function]Since according to the formation method of the oxidation-resistant tunic of this invention a triazine dithiol derivative ionizes and an anion is produced in an electrolysis solution, by using a magnet as the anode, the anion which a triazine dithiol derivative gives can be electrodeposited on the magnet surface, and a tunic can be formed in it.

[0016]By forming the metal tunic by plating on the oxidation-resistant tunic obtained from a triazine thiol derivative, and also forming the oxidation-resistant tunic obtained from a triazine

thiol derivative on it, An oxidation-resistant tunic can be strengthened more and a rare earth permanent magnet with very large oxidation resistance can be obtained.

[0017]the tunic generated by the magnet surface from the triazine dithiol derivative -- the conventional transformation -- as compared with a tunic etc., it excels in corrosion resistance and endurance extremely, and associative strength with a surface of metal is large. Since water repellence and lubricity are given, splashdown, ice coating, etc. can be prevented. It is cheap and the thin film which does not exfoliate easily for a short time can be formed.

[0018]And an electrolysis solution can be adjusted by dissolving a triazine dithiol derivative in an organic solvent. The reason for using an organic compound as a solvent is because generating of the rust on the surface of a magnet cannot be thoroughly prevented by remains of the water to a tunic in the case where water is used as a solvent.

[0019]As an organic solvent, if it is a fluid of hypoviscosity in a 0-80 ** temperature requirement, it is not limited in particular and almost all things can be used. For example, methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcohol like ethyl Cellosolve, acetone, ketone like methyl ethyl ketone, amide like dimethylformamide, ester like ethyl acetate, a franc like a tetrahydrofuran, benzene, aromatic hydrocarbon like toluene, etc. can be used. the concentration of a solution -- a triazon dithiol compound -- a $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-6}$ mol / l -- it is made to be preferably set to a $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-4}$ mol / l

[0020]In order to avoid that the effluent from the negative pole mixes into a tunic, an insoluble material is used for the negative pole. As such a material, there are platinum, titanium, stainless steel, carbon, graphite, etc., for example.

[0021]Electrolysis adjusts the temperature of a solution to 0-80 **, and electrolyzes it for [0.1 second -] 10 minutes by less than voltage 20V and current density $10 \text{ mA/dm}^2 - 10 \text{ A/dm}^2$. The reason which limited the temperature of the solution is that it will become difficult to control the thickness of a tunic if a long time is required and it is made higher than 80 ** in order to form a tunic, if temperature is made lower than 0 **.

[0022]The reason which limited voltage is that formation of a tunic on the magnet surface will become uneven if voltage is made higher than 20V. The reason which limited current density is that film formation will become uneven if a tunic will not be formed if current density is made smaller than 10 mA/dm^2 , but current density is made larger than 10 A/dm^2 .

[0023]When electrolysis time cannot form a tunic in the whole magnet surface for current density as for 10 A/dm^2 as it is less than 0.1 second, but it exceeds 10 minutes, since a tunic functions as an insulator, the reason which limited electrolysis time is that electrolysis becomes impossible substantially.

[0024]In order to improve the conductivity of a solution in the solution generally used for electrolysis or to decrease migration current in it, the salt etc. which cannot receive oxidation reduction easily due to an electrode are added to it as a supporting electrolyte, but addition of a supporting electrolyte reveals a fixed effect also in this case.

[0025]As an anti-oxidation plating film formed on the oxidation-resistant tunic by a triazine thiol derivative, the metal or the alloy which has oxidation resistance, such as nickel, Cu, and Zn, is used, and such composite plating can also be applied. As the plating treatment method, electroless deposition, electrolytic plating, or these concomitant use are mentioned.

[0026]And it becomes difficult to secure the dimensional accuracy of a product in the thickness over 25 micrometers, while the intensity of a plating film deteriorates, and plating treatment will take a long time to the thickness of a plating film, and, as for the thickness of a plating film, 25 micrometers or less are preferred also from the field of a manufacturing cost.

[0027]

[Example]Below, a concrete example is given and described about this invention.

[0028](Example 1) Requirements weighing of Nd of not less than 99% of purity, electrolytic iron of 99% of purity, and the ferroboron alloy was carried out, respectively, and in argon atmosphere, it dissolved by high frequency induction heating, and cast, and the ingot of 64.9-% of the weight Fe-34-% of the weight Nd-1.1-% of the weight B was obtained. Next, coarse grinding of this ingot

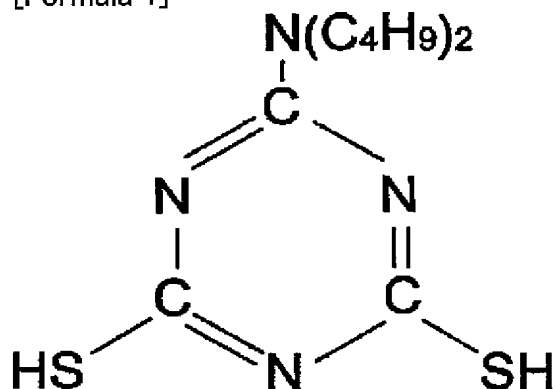
was carried out by the disc mill, and also it pulverized with the ball mill, and the end of precursor powder whose mean particle diameter is 3 micrometers was obtained.

[0029] This end of precursor powder was fabricated by the pressure of 10kPa in the magnetic field of 1600 kA/m. It quenched, after having carried out furnace cooling of the acquired Plastic solid after 1050–1100 ** and 2-hour vacuum sintering, obtaining the sintered compact and heat-treating this sintered compact at 500–600 ** for 1 hour. Thus, one side cut the obtained rare earth permanent magnet to the cube shape which is 10 mm, and it was considered as the specimen for evaluating oxidation resistance.

[0030] Next, as a triazine dithiol derivative, the 2-dibutylamino 4,6-dithio rous triazine shown in ** 1 so that it may become the concentration of a 5×10^{-2} mol / l, As a supporting electrolyte, lithium perchlorate (LiClO_4) was dissolved in ethyl alcohol, respectively so that it might be set to a 5×10^{-4} mol / l, and the electrolysis solution was prepared.

[0031]

[Formula 1]



[0032] Next, the aforementioned specimen washed with acetone was used as the anode using this electrolysis solution, by using a stainless steel (SUS304) steel plate as the negative pole, by the solution temperature of 25–30 **, current density $1.0 - 2.0 \text{ A/dm}^2$, it electrolyzed for 10 to 240 seconds, and the 1st oxidation-resistant tunic was obtained.

[0033] Then, using the Watts bath which set this specimen as the plating bath and set the degree of solution temperature as 50 **, processing time was changed by current density 2.0 A/dm^2 , and the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of a nickel plate whose thickness is 3 and 5 or 10 micrometers was formed. About another specimen, processing time was changed to the plating bath by current density 2.0 A/dm^2 using the cyaniding bath which made the degree of solution temperature the room temperature, and the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of coppering whose thickness is 3 and 5 or 10 micrometers was formed. Processing time was changed to the plating bath by current density 2.0 A/dm^2 also about another specimen using the cyaniding bath which made the degree of solution temperature 30 **, and the 2nd anti-oxidation tunic that consists of galvanization whose thickness is 3 and 5 or 10 micrometers was formed.

[0034] The 3rd oxidation-resistant tunic was formed in the specimen in which the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of these plating was formed, on the completely same conditions as the aforementioned case using said 2-dibutylamino 4,6-dithio rous triazine and said electrolysis solution containing lithium perchlorate.

[0035] The specimen which formed only the metal skin of nickel, copper, and zinc, respectively by the method of using the aforementioned plating bath for the specimen which formed the 1st oxidation-resistant tunic on the same conditions as the above so that it might be set to the thickness 5 and 10 or 15 micrometers was prepared for comparison. About these specimens, the examination which sprays a salt solution 5% for 72 hours, and the squares test were done. The result of the specimen which formed the two-layer oxidation-resistant tunic in Table 2 for the result of the specimen in which the oxidation-resistant tunic of three layers was formed is collectively shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
銅	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
亜鉛	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100

[0037]

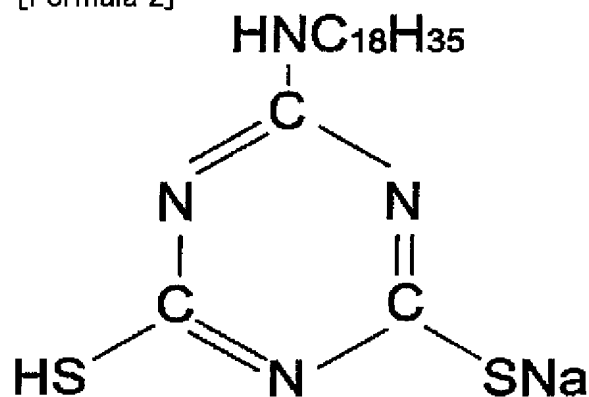
[Table 2]

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	24/100
	15	腐食無	0/100
銅	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	13/100
	15	腐食無	0/100
亜鉛	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	27/100
	15	腐食無	0/100

[0038](Example 2) As a triazine dithiol derivative, the 2-oleylamino-4,6-dimercapto triazine monosodium shown in ** 2 so that concentration may be set to a 5×10^{-4} mol / l, As a supporting electrolyte, lithium fluoroborate (LiBF_4) was dissolved in ethyl alcohol, respectively so that concentration might be set to 5×10^{-4} / l, and the electrolysis solution was prepared. Using this electrolysis solution, to the rare earth permanent magnet prepared on the same conditions as Example 1, it electrolyzed like Example 1 and the 1st oxidation-resistant tunic was formed.

[0039]

[Formula 2]



[0040]Then, processing time was changed to the plating bath by current density 2.0 A/dm^2 using the Watts bath which set the degree of solution temperature as 50 **, and the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of a nickel plate whose thickness is 3 and 5 or 10 micrometers was

formed in this specimen. About another specimen, processing time was changed to the plating bath by current density 2.0 A/dm^2 using the cyaniding bath which set the degree of solution temperature as the room temperature, and the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of coppering whose thickness is 3 and 5 or 10 micrometers was formed. About another specimen, processing time was changed to the plating bath by current density 2.0 A/dm^2 using the cyaniding bath which set the degree of solution temperature as 30°C , and the 2nd oxidation-resistant tunic that consists of galvanization whose thickness is 3 and 5 or 10 micrometers was formed.

[0041] The 3rd oxidation-resistant tunic was formed in the specimen in which said metal skin was formed, on the completely same conditions as the above using the 2-oleylamino-4,6-dimercapto triazine monosodium and said electrolysis solution containing lithium fluoroborate.

[0042] The specimen which formed only the metal skin of nickel, copper, and zinc, respectively by the method of using the aforementioned plating bath for the specimen which formed the 1st oxidation-resistant tunic on the same conditions as the above so that it might be set to the thickness 5 and 10 or 15 micrometers was prepared for comparison. About these specimens, the examination which sprays a salt solution 5% for 72 hours, and the squares test were done. The result of the specimen which formed the two-layer oxidation-resistant tunic in Table 4 for the result of the specimen in which the oxidation-resistant tunic of three layers was formed is collectively shown in Table 3.

[0043]

[Table 3]

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
銅	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
亜鉛	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100

[0044]

[Table 4]

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	28/100
	15	腐食無	0/100
銅	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	17/100
	15	腐食無	0/100
亜鉛	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	32/100
	15	腐食無	0/100

[0045] As shown in Table 1 and Table 3, by the method of this invention, as for the specimen in which the oxidation-resistant tunic of three layers was formed on the surface, generating of rust etc. was not seen, and appearance change was not observed at all. On the other hand, as shown in Table 2 and Table 4, the effect of the oxidation-resistant tunic which remarkable corrosion is accepted and consists of three layers of this invention in the specimen which does not form the

3rd acid-proof tunic even if the thickness of a metal plating layer is the same was clear.

[0046]

[Effect of the Invention]The oxidation-resistant tunic which is obtained by electrolysis of a triazine thiol derivative according to this invention as explained above, The rare earth permanent magnet possessing the oxidation-resistant tunic of the three-tiered structure which carried out lamination covering of the oxidation-resistant tunic which consists of metal plating layers, and the oxidation-resistant tunic obtained by electrolysis of a triazine thiol derivative one by one is obtained. These tunics are thickness thinner than the tunic by a conventional method, and they show the outstanding corrosion resistance and it becomes possible to improve substantially the reliability and endurance of a rare earth permanent magnet.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-353057
(P2002-353057A)

(43) 公開日 平成14年12月6日 (2002.12.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 F 41/02		H 0 1 F 41/02	G 4 K 0 1 8
C 2 2 C 33/02		C 2 2 C 33/02	H 4 K 0 2 4
	3 0 3	38/00	3 0 3 D 4 K 0 4 4
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	A 5 E 0 4 0
C 2 5 D 7/00		C 2 5 D 7/00	K 5 E 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-160017(P2001-160017)

(22) 出願日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(71) 出願人 000134257

エヌイーシートーキン株式会社

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 鷹島 康樹

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

(72) 発明者 松沢 秀樹

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐酸化性に優れた希土類永久磁石及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系合金を代表とする希土類永久磁石の表面に、信頼性の優れた耐酸化性被膜を形成すること。

【解決手段】 トリアゾンジチオール誘導体を有機溶媒に溶解した電解液中で、希土類永久磁石を陽極として電解を行うことにより、前記化合物の電解によって得られる被膜を、希土類永久磁石の表面に形成し、この耐酸化性被膜の上に金属メッキによる耐酸化性被膜を形成し、更にこの上にトリアジンチオール誘導体によって得られる被膜を形成する。トリアジンチオール誘導体を用いた被膜の形成には、錯発生の要因となる水を用いず、形成された被膜は撥水性を有し、かつ方向性を持たないので、従来の耐酸化性被膜に比較して信頼性に優れる。そして、更にこの上に金属メッキとトリアジンチオール誘導体を用いた被膜を形成するので、酸化に対する信頼性は大幅に向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R-T-B$ を主成分とする $R_2T_{14}B$ 系合金〔 R ：イットリウム（ Y ）を含む希土類元素のうち少なくとも1種以上、 T ：遷移金属、 B ：ホウ素〕からなる焼結型希土類永久磁石の表面に、1, 3, 5-トリアジンの2, 4, 6の位置のいずれかを $-R$ 、残部を $-SM$ 〔 R は SH または NR_1R_2 で、 R_1, R_2 は水素、アルキル基、フェニル基のいずれか、 M は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれか、 S はイオウ、 N は窒素〕で置換したトリアジンジチオール誘導体の少なくとも1種の電解によって形成されてなる第1の耐酸化性被膜と、第1の耐酸化性被膜の上に形成されてなるメッキ被膜からなる第2の耐酸化性被膜と、第2の耐酸化性被膜の上に形成されてなる第1の耐酸化性被膜と同一の構成を有する第3の耐酸化性被膜を有することを特徴とする希土類永久磁石。

【請求項2】 $R-T-B$ を主成分とする $R_2T_{14}B$ 系合金〔 R ：イットリウム（ Y ）を含む希土類元素のうち少なくとも1種以上、 T ：遷移金属、 B ：ホウ素〕の焼結型希土類永久磁石を、1, 3, 5-トリアジンの2, 4, 6の位置のいずれかを $-R$ 、残部を $-SM$ 〔 R は SH または NR_1R_2 で、 R_1, R_2 は水素、アルキル基、フェニル基のいずれか、 M は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれか、 S はイオウ、 N は窒素〕で置換したトリアジンジチオール誘導体の少なくとも1種の溶液中で、電解処理することにより、前記焼結型希土類永久磁石の表面に第1の耐酸化性被膜を形成し、第1の耐酸化性被膜の上に、電解メッキあるいは無電解メッキの少なくとも一方の方法で、メッキ被膜からなる第2の耐酸化性被膜を形成し、第2の耐酸化性被膜の上に、第1の耐酸化性被膜の場合と同一の手順で第3の耐酸化性被膜を形成することを特徴とする、請求項1に記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の希土類永久磁石の製造方法において、前記溶液の溶媒は、有機溶媒であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項4】 請求項2もしくは請求項3のいずれかに記載の希土類永久磁石の製造方法において、前記溶液の温度を $0 \sim 80^\circ\text{C}$ とすることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項5】 請求項2ないし請求項4のいずれかに記載の希土類永久磁石の製造方法において、前記第1の耐酸化性被膜及び第3の耐酸化性被膜を得る電解処理を、電圧が 2.0V 以下（ 0 を含まず）、電流密度が $10\text{mA}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲で行うことを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項6】 請求項2ないし請求項5のいずれかに記載の希土類永久磁石の製造方法において、前記第1の耐酸化性被膜及び第3の耐酸化性被膜を得る電解処理時間を、 $0.1\text{秒} \sim 10\text{分}$ とすることを特徴とする希土類永

久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 系合金で代表される、希土類元素： R と、遷移金属： T とを含む $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物磁石に関し、特に耐酸化性を向上した $R_2T_{14}B$ 系希土類永久磁石、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 $Nd-Fe-B$ で代表される $R-Fe-B$ 系磁石は、従来の希土類永久磁石である $Sm-Co$ 系磁石に比較して、高い磁気特性を有する。しかし、このような磁石合金は、組織中に極めて酸化しやすい $Nd-Fe$ 合金相を含み、さらに $R_2Fe_{14}B$ も酸化しやすいため、 $Sm-Co$ に比較して磁石の酸化による磁気特性の劣化やバラツキが大きい。

【0003】さらに、磁気回路などの装置に組み込んだ場合、磁石から発生した酸化物の飛散による周辺部品への汚染を引き起こす虞がある。

【0004】この問題を解決する方法として、特開昭60-54406号公報や特開昭60-63903号公報が提案されている。しかしながら、これらの公報に提案されている耐酸化性被膜は、被膜形成工程中で多量の水を使用するため、処理工程中で磁石材料が酸化したり、処理後であっても微量の水分の残留が原因となって酸化したりする場合が多く、耐酸化性が十分とは言えない。

【0005】また、金属の防錆表面処理の一般的方法である塗装法では、塗料の基材が有機高分子であるため、金属との親和性が不十分で、磁石の部品化工程や使用時において亀裂や剥離を生じ易いこと、また、特に反応硬化型の塗料の場合は、痕跡程度の未反応官能基の経時変化が錆発生の原因となることもあり、特に、このような合金系では信頼性が不十分で、用途が限定されているのが現状である。

【0006】さらに、スパッター、イオン蒸着法を用いた金属被膜形成による酸化防止法は、磁石全体への均一コーティングが困難であること、また被覆層組織が下地面に垂直方向に方向性を持つため、被覆層に微細な間隙を生じ、十分な耐酸化性が期待できないなどの問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の技術的課題は、上記欠点に鑑み、より耐酸化性に優れた希土類永久磁石およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の塗装、電解めっき、スパッター、イオン蒸着などと、これらの方法とはまったく異なった方法を併用することにより、 $R_2T_{14}B$ 系希土類永久磁石に、より強固な耐酸化性の被膜を形成する方法を検討した結果なされたものであ

る。

【0009】即ち、本発明は、 $R-T-B$ を主成分とする R_2T_4B 系合金[R: イットリウム(Y)を含む希土類元素のうち少なくとも1種以上、T: 遷移金属、B: ホウ素]からなる焼結型希土類永久磁石の表面に、1, 3, 5-トリアジンの2, 4, 6の位置のいずれかを-R、残部を-SM[RはSHまたは NR_1R_2 で、 R_1 、 R_2 は水素、アルキル基、フェニル基のいずれか、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれか、Sはイオウ、Nは窒素]で置換したトリアジンジチオール誘導体の少なくとも1種の電解によって形成されてなる第1の耐酸化性被膜と、第1の耐酸化性被膜の上に形成されてなるメッキ被膜からなる第2の耐酸化性被膜と、第2の耐酸化性被膜の上に形成されてなる第1の耐酸化性被膜と同一の構成を有する第3の耐酸化性被膜を有することを特徴とする希土類永久磁石である。

【0010】また、本発明は、 $R-T-B$ を主成分とする R_2T_4B 系合金[R: イットリウム(Y)を含む希土類元素のうち少なくとも1種以上、T: 遷移金属、B: ホウ素]の焼結型希土類永久磁石を、1, 3, 5-トリアジンの2, 4, 6の位置のいずれかを-R、残部を-SM[RはSHまたは NR_1R_2 で、 R_1 、 R_2 は水素、アルキル基、フェニル基のいずれか、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれか、Sはイオウ、Nは窒素]で置換したトリアジンジチオール誘導体の少なくとも1種の溶液中で、電解処理することにより、前記焼結型希土類永久磁石の表面に第1の耐酸化性被膜を形成し、第1の耐酸化性被膜の上に、電解メッキあるいは無電解メッキの少なくとも一方の方法で、メッキ被膜からなる第2の耐酸化性被膜を形成し、第2の耐酸化性被膜の上に、第1の耐酸化性被膜の場合と同一の手順で第3の耐酸化性被膜を形成することを特徴とする前記の希土類永久磁石の製造方法である。

【0011】また、本発明は、前記の希土類永久磁石の製造方法において、前記溶液の溶媒が有機溶媒であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法である。

【0012】また、本発明は、前記の希土類永久磁石の製造方法において、前記溶液の温度を $0 \sim 80^\circ\text{C}$ とすることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法である。

【0013】また、本発明は、前記の希土類永久磁石の製造方法において、前記第1の耐酸化性被膜及び第3の耐酸化性被膜を得る電解処理を、電圧が20V以下(0を含まず)、電流密度が $10\text{mA}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲で行うことを特徴とする希土類永久磁石の製造方法である。

【0014】また、本発明は、前記の希土類永久磁石の製造方法において、前記第1の耐酸化性被膜及び第3の耐酸化性被膜を得る電解処理時間を、0.1秒 \sim 10分とすることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法である。

【0015】

【作用】本発明の耐酸化性被膜の形成方法によれば、電解液中で、トリアジンジチオール誘導体が電離して、マイナスイオンを生じるため、磁石を陽極とすることによって、磁石表面にトリアジンジチオール誘導体が与えるマイナスイオンが電着して、被膜を形成することができる。

【0016】また、トリアジンジチオール誘導体から得られる耐酸化性被膜の上に、メッキによる金属被膜を形成し、更にその上にトリアジンジチオール誘導体から得られる耐酸化性被膜を形成することにより、耐酸化性の被膜をより強固にし、極めて耐酸化性が高い希土類永久磁石を得ることができる。

【0017】トリアジンジチオール誘導体より磁石表面に生成された被膜は、従来の化成被膜などに比較して極めて耐食性、耐久性に優れ、金属表面との結合力が大きい。更に、撥水性及び潤滑性が付与されるので着水、着氷などを防止できる。また、安価で短時間に、剥離し難い薄膜が形成できる。

【0018】そして、電解液は、トリアジンジチオール誘導体を有機溶媒に溶解させることにより調整できる。溶媒として有機化合物を用いる理由は、溶媒として水を用いた場合では、被膜への水の残留により、磁石表面での錆の発生を完全に防止できないためである。

【0019】有機溶媒としては、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で低粘度の液体であれば、特に限定されるものではなく、殆どのものを使用できる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルセルソルブのようなアルコール、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン、ジメチルホルムアミドのようなアミド、酢酸エチルのようなエステル、テトラヒドロフランのようなフラン、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素などを使用することができる。溶液の濃度はトリアジンジチオール化合物が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/l、好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル/lになるようにする。

【0020】また、陰極には、陰極からの溶出物が被膜中に混入するのを避けるため不溶性材料を使用する。このような材料としては、例えば、白金、チタン、ステンレス鋼、カーボン、グラファイトなどがある。

【0021】電解は、溶液の温度を $0 \sim 80^\circ\text{C}$ に調整して、電圧20V以下、電流密度 $10\text{mA}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ で0.1秒 \sim 10分間電解する。溶液の温度を限定した理由は、温度を 0°C より低くすると、被膜を形成するために長時間を要し、 80°C より高くすると、被膜の厚さをコントロールするのが困難となるからである。

【0022】また、電圧を限定した理由は、電圧を20Vより高くすると、磁石表面への被膜の形成が不均一となるからである。さらに、電流密度を限定した理由は、

電流密度を 10 mA/dm^2 より小さくすると、被膜が形成されず、電流密度を 10 A/dm^2 より大きくすると、被膜形成が不均一となるからである。

【0023】また、電解時間を限定した理由は、電解時間が0.1秒未満であると、電流密度を 10 A/dm^2 にしても、磁石表面全体に被膜を形成できず、10分を超えると、被膜が絶縁体として機能することから、電解が実質的に不可能となるからである。

【0024】なお、一般に電解に用いる溶液には、溶液の伝導性を向上したり、泳動電流を減少したりするため、電極で酸化還元を受け難い塩などを支持電解質として加えるが、この場合も支持電解質の添加は一定の効果を発現する。

【0025】また、トリアジンチオール誘導体による耐酸化性被膜の上に形成する耐酸化メッキ被膜としては、Ni、Cu、Znなどの耐酸化性を有する金属または合金が用いられ、これらの複合メッキも適用可能である。メッキ処理方法としては、無電解メッキ、電解メッキ、あるいはこれらの併用が挙げられる。

【0026】そして、メッキ被膜の厚みは、 $25\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚みでは、メッキ被膜の強度が劣化するとともに、製品の寸法精度を確保することが困難になり、かつメッキ処理に長時間を要することとなり、製造コストの面からもメッキ被膜の厚みは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0027】

【実施例】以下に、本発明について具体的な実施例を挙げ、説明する。

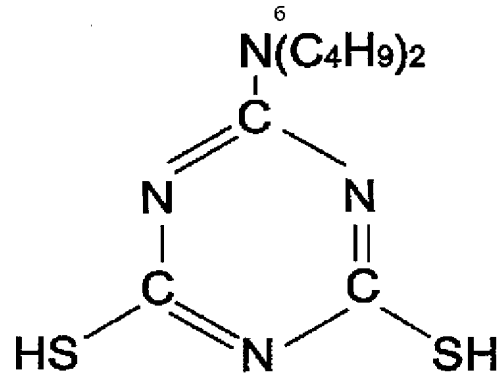
【0028】（実施例1）純度99%以上のNd、純度99%の電解鉄、フェロボロン合金をそれぞれ所要量秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波加熱により溶解して溶込み、 $64.9\text{ 重量}\%\text{Fe}-34\text{ 重量}\%\text{Nd}-1.1\text{ 重量}\%\text{B}$ のインゴットを得た。次に、このインゴットをディスクミルで粗粉碎し、更にボールミルで微粉碎し、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ の原料粉末を得た。

【0029】この原料粉末を 1600 kA/m の磁界中で、 10 kPa の圧力で成形した。得られた成形体を $1050\sim1100^\circ\text{C}$ 、2時間真空焼結後、炉冷して焼結体を得、この焼結体を $500\sim600^\circ\text{C}$ で1時間熱処理した後、急冷した。このようにして得られた希土類永久磁石を1辺が 10 mm の立方体形状に切断し、耐酸化性を評価するための試験片とした。

【0030】次に、トリアジンチオール誘導体として、化1に示した2-ジブチルアミノ-4,6-ジチオールトリアジンを $5\times10^{-2}\text{ モル/l}$ の濃度となるように、支持電解質として、過塩素酸リチウム(LiClO_4)を $5\times10^{-4}\text{ モル/l}$ となるように、それぞれエチルアルコールに溶解し、電解液を調製した。

【0031】

【化1】



【0032】次に、この電解液を用いて、アセトンで洗浄した前記の試験片を陽極、ステンレス(SUS304)銅板を陰極として、溶液温度 $25\sim30^\circ\text{C}$ 、電流密度 $1.0\sim2.0\text{ A/dm}^2$ で、 $10\sim240$ 秒間電解し、第1の耐酸化性被膜を得た。

【0033】その後、この試験片を、メッキ浴に液温度を 50°C に設定したワット浴を用い、電流密度 2.0 A/dm^2 で処理時間を変化させ、厚みが3、5、 $10\text{ }\mu\text{m}$ のニッケルメッキからなる第2の耐酸化性被膜を形成した。また、別の試験片については、メッキ浴に液温度を室温とした青化浴を用い、電流密度 2.0 A/dm^2 で処理時間を変化させ、厚みが3、5、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅メッキからなる第2の耐酸化性被膜を形成した。更に、別の試験片についても、メッキ浴に液温度を 30°C とした青化浴を用い、電流密度 2.0 A/dm^2 で処理時間を変化させ、厚みが3、5、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の亜鉛メッキからなる第2の耐酸化性被膜を形成した。

【0034】更に、これらのメッキからなる第2の耐酸化性被膜を形成した試験片に、前記2-ジブチルアミノ-4,6-ジチオールトリアジンと、過塩素酸リチウムを含む前記電解液を用い、前記の場合とまったく同じ条件で第3の耐酸化性被膜を形成した。

【0035】また、比較のため、前記と同一条件で第1の耐酸化性被膜を形成した試験片に、前記のメッキ浴を用いる方法で、ニッケル、銅、亜鉛のメッキ層のみを、それぞれ、厚み5、10、 $15\text{ }\mu\text{m}$ となるように形成した試験片を調製した。これらの試験片について、5%食塩水を72時間噴霧する試験、及び基盤目テストを行った。表1には、3層の耐酸化性被膜を形成した試験片の結果を、表2には、2層の耐酸化性被膜を形成した試験片の結果をまとめて示す。

【0036】

【表1】

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
銅	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
亜鉛	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100

【0037】

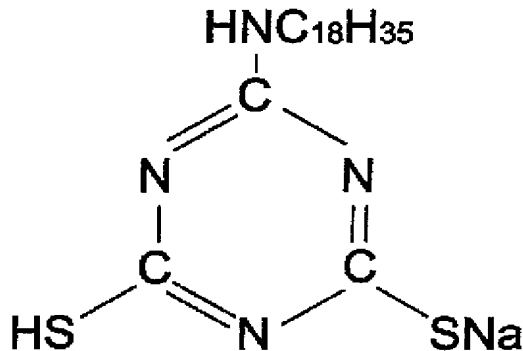
【表2】

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	24/100
	15	腐食無	0/100
銅	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	13/100
	15	腐食無	0/100
亜鉛	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	27/100
	15	腐食無	0/100

【0038】（実施例2）トリアジンジチオール誘導体として、化2に示した2-オレイルアミノ-4, 6-ジメルカプト-トリアジンモノナトリウムを、濃度が 5×10^{-4} モル/1となるように、支持電解質として、フッ化ホウ素酸リチウム (LiBF_4) を、濃度が 5×10^{-4} /1となるように、それぞれエチルアルコールに溶解して、電解液を調製した。この電解液を用い、実施例1と同一の条件で調製した希土類永久磁石に対し、実施例1と同様に電解を行い、第1の耐酸化性被膜を形成した。

【0039】

【化2】



【0040】その後、この試験片に、メッキ浴に液温度を 50°C に設定したワット浴を用い、電流密度 2.0 A/dm^2 で処理時間を変化させ、厚みが3、5、 $10 \mu\text{m}$

mのニッケルメッキからなる第2の耐酸化性被膜を形成した。また、別の試験片については、メッキ浴に液温度を室温に設定した青化浴を用い、電流密度 2.0 A/dm^2 で処理時間を変化させ、厚みが3、5、 $10 \mu\text{m}$ の銅メッキからなる第2の耐酸化性被膜を形成した。更に、別の試験片については、メッキ浴に液温度を 30°C に設定した青化浴を用い、電流密度 2.0 A/dm^2 で処理時間を変化させ、厚みが3、5、 $10 \mu\text{m}$ の亜鉛メッキからなる第2の耐酸化性被膜を形成した。

10 【0041】更に、前記メッキ層を形成した試験片に、2-オレイルアミノ-4, 6-ジメルカプト-トリアジンモノナトリウムと、フッ化ホウ素酸リチウムを含む前記電解液を用い、前記とまったく同一の条件で、第3の耐酸化性被膜を形成した。

【0042】また、比較のため、前記と同一条件で第1の耐酸化性被膜を形成した試験片に、前記のメッキ浴を用いる方法で、ニッケル、銅、亜鉛のメッキ層のみを、それぞれ、厚み5、10、 $15 \mu\text{m}$ となるように形成した試験片を調製した。これらの試験片について、5%食塩水を72時間噴霧する試験、及び基盤目テストを行った。表3には、3層の耐酸化性被膜を形成した試験片の結果を、表4には、2層の耐酸化性被膜を形成した試験片の結果をまとめて示す。

【0043】

【表3】

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
銅	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100
亜鉛	3	腐食無	0/100
	5	腐食無	0/100
	10	腐食無	0/100

【0044】

【表4】

メッキ種類	厚み (μm)	塩水噴霧試験	基盤目テスト
ニッケル	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	28/100
	15	腐食無	0/100
銅	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	17/100
	15	腐食無	0/100
亜鉛	5	腐食、欠落有	—
	10	腐食有	32/100
	15	腐食無	0/100

50 【0045】表1、表3に示すように、本発明の方法

で、表面に3層の耐酸化性被膜を形成した試験片は、錆などの発生が見られず、外観的な変化は何ら観察されなかった。これに対し、表2、表4に示すように、第3の耐酸化性被膜を形成していない試験片では、金属メッキ層の厚みが同一であっても、著しい腐食が認められ、本発明の3層からなる耐酸化性被膜の効果が明らかであった。

【0046】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれ *

*ば、トリアジンチオール誘導体の電解で得られる耐酸化性被膜、金属メッキ層からなる耐酸化性被膜、トリアジンチオール誘導体の電解で得られる耐酸化性被膜を順次積層被覆した、3層構造の耐酸化性被膜を具備した希土類永久磁石が得られる。これらの被膜は、従来法による被膜より薄い厚みで、優れた耐蝕性を示し、希土類永久磁石の信頼性及び耐久性を大幅に向上することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)	
C 2 5 D	13/12	C 2 5 D	13/12	Z
H 0 1 F	1/053	H 0 1 F	7/02	E
	7/02		1/04	H
F ターム (参考)				
	4K018 AA27 FA23 FA25 FA27 KA45			
	4K024 AA03 AA05 AA09 AA14 AA17			
	AB03 AB15 BA01 BB14 BC07			
	GA04			
	4K044 AA02 AB08 AB10 BA06 BA10			
	BA21 BB04 BC02 CA15 CA17			
	CA18 CA53			
	5E040 AA04 BC01 BC08 BD01 CA01			
	HB14			
	5E062 CD04 CG02 CG07			